

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014748621

WPI Acc No: 2002-569325/ 200261

XRAM Acc No: C02-161918

XRPX Acc No: N02-450721

Toner binder for color toners, comprises polyester which polycondenses
polyol component and poly-carboxylic acid component, using
polycondensation catalyst containing titanic acid ester of diol

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002148867	A	20020522	JP 2001260536	A	20010830	200261 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000260023 A 20000830

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002148867	A		8 G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 2002148867 A

NOVELTY - The toner binder comprises polyester which polycondenses
a polyol component and poly-carboxylic acid component. The
polycondensation catalyst of the polyester contains a titanic acid
ester of a diol comprising a 3C or more diol.

USE - For color toners, used for electrophotography, electrostatic
recording and electrostatic printing.

ADVANTAGE - The toner has excellent color tone, low-temperature
fixing and hot offset proof property.

pp; 8 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Composition: A
portion of diol comprising 3C or more diol or the principal component
of the polyol present in the polymer is an alkylene-oxide addition
product of bisphenols. The principal component of poly-carboxylic acid
is a dicarboxylic acid and/or its anhydride. Molar ratio of 3C or more
diol and ethylene glycol present in the diol component is 25:75-100:0.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-148867

(P2002-148867A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	ターミナル(参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/09		3 3 1
			2 H 0 0 5
			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全8頁)

(21)出願番号	特願2001-260536(P2001-260536)
(22)出願日	平成13年8月30日(2001.8.30)
(31)優先権主張番号	特願2000-260023(P2000-260023)
(32)優先日	平成12年8月30日(2000.8.30)
(33)優先権主張国	日本(JP)

(71)出願人	000002288
	三洋化成工業株式会社
	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72)発明者	増田 克巳
	京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
	化成工業株式会社内
(72)発明者	川上 寿人
	京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
	化成工業株式会社内
Fターム(参考)	2H005 AA01 AA21 AB02 CA08 CA25
	EA07

(54)【発明の名称】 トナーバインダー

(57)【要約】

【課題】 安全性ならびに色調に優れ、かつ低温定着性と耐ホットオフセット性に優れたポリエステル系トナーバインダーを提供する。

【解決手段】 ポリオール成分(1)とポリカルボン酸成分(2)を重縮合してなるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルの重縮合触媒がジオール(A)のチタン酸エステルからなり、ジオール(A)の少なくとも一部が3以上の炭素数を有するジオール(a)であることを特徴とするトナーバインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール成分(1)とポリカルボン酸成分(2)を重縮合してなるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルの重縮合触媒がジオール(A)のチタン酸エステルからなり、ジオール(A)の少なくとも一部が3以上の炭素数を有するジオール(a)であることを特徴とするトナーバインダー。

【請求項2】 該ポリオール成分(1)の主成分がビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である請求項1記載のトナーバインダー。

【請求項3】 該ポリカルボン成分(2)の主成分がジカルボン酸および/またはその無水物である請求項1または2記載のトナーバインダー。

【請求項4】 該ジオール(a)がビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である請求項1〜3のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項5】 該ジオール(A)が3以上の炭素数を有するジオール(a)とエチレングリコール(b)からなり、(a)と(b)のモル比が25:75〜100:0である請求項1〜4のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項6】 カラートナー用に用いられる請求項1〜5のいずれか記載のトナーバインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナー用のトナーバインダーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】乾式トナーに用いられるトナーバインダーには、熱ロール温度が低くてもトナーが定着できること(低温定着性)と、高い熱ロール温度でもトナーが熱ロールに融着しないこと(耐ホットオフセット性)という相反する性能を満たすことが求められている。従来、トナーバインダーとしては、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂などが用いられているが、低温定着性に優れることから、ポリエステルが多用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来このトナーバインダー用のポリエステルを製造する際の重縮合触媒としては、ジブチル錫オキサイドなどの錫系触媒、および3酸化アンチモンなどのアンチモン触媒などが一般的に使用されている。しかし、これらの化合物は、近年、環境ホルモンなどの安全性の問題が生じている。上記化合物以外のポリエステル触媒としては、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラブチル、オルトチタン酸ジイソプロピルなどのチタン酸エステルが知られている。しかしながら、従来知られているチタン酸エステル触媒はポリエステル化の際に生成する水により失活するため高重

合度のポリエステルが得られない問題があるとともに、得られたポリエステルが着色するためカラートナー用に使用し難い問題が生じる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、安全性ならびに色調に優れ、かつ低温定着性と耐ホットオフセット性に優れたポリエステル系トナーバインダーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、ポリオール成分(1)とポリカルボン酸成分(2)を重縮合してなるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルの重縮合触媒がジオール(A)のチタン酸エステルからなり、ジオール(A)の少なくとも一部が3以上の炭素数を有するジオール(a)であることを特徴とするトナーバインダーである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明のトナーバインダーであるポリエステルにおいては、重縮合触媒はジオール(A)のチタン酸エステルからなり、ジオール(A)の少なくとも一部が3以上の炭素数を有するジオール(a)としては、アルキレングリコール(1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールFなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールの炭素数2〜18のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類の炭素数2〜18のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。アルキレンオキサイドの付加モル数は通常1〜10モル、好ましくは1〜5モルである。これらのうち好ましいものは、6以上の炭素数を有するジオールであり、さらに好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物及び脂環式ジオールであり、特に好ましいものはビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物及びビスフェノール類のプロピレンオキサイド付加物である。

【0006】ジオール(A)として、3以上の炭素数を有するジオール(a)の他、エチレングリコール(b)を併用することが好ましい。(a)と(b)のモル比

は、通常25:75~100:0、好ましくは40:60~100:0、さらに好ましくは50:50~90:10である。(a)の比率が高いほうが、触媒活性が高く、また得られたポリエステル着色が少ない点で好ましいが、(b)を含有させることで触媒が水により失活しにくくなる点で好ましい。

【0007】本発明に用いる縮合触媒の具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

(1) ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のチタン酸エステル

(2) ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のチタン酸エステル

(3) ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物/エチレングリコール混合物(モル比:75/25)のチタン酸エステル

(4) ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物/エチレングリコール混合物(モル比:50/50)のチタン酸エステル

(5) ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物/エチレングリコール混合物(モル比:75/25)のチタン酸エステル

(6) ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物/エチレングリコール混合物(モル比:50/50)のチタン酸エステル

【0008】本発明に用いるチタン酸エステル縮合触媒の製造方法としては以下の方法などが挙げられる。脱水したジオール(A)に20~100℃でチタン酸の低級モノアルコールエステル(たとえばチタン酸テトライソプロピルなど)を加え、エステル交換反応により生成する低級アルコール(たとえばイソプロパノールなど)を常圧または減圧下に留去することで、本発明に用いるチタン酸エステル縮合触媒が得られる。ジオール(A)とチタン酸の低級モノアルコールエステルのモル比は、通常20/1~1/1であり、好ましくは12/1~2/1である。

【0009】本発明のポリエステルを構成するポリオール成分(1)としては、ジオール(1-1)、3価以上のポリオール(1-2)およびその低級アルカン酸エステル(酢酸エステルなど)などが挙げられる。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールFなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス

フェノールSなど)；上記脂環式ジオールの炭素数2~18のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、 α -オレフィンオキシドなど)付加物；上記ビスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、 α -オレフィンオキシドなど)付加物などが挙げられる。アルキレンオキシドの付加モル数は通常1~10モル、好ましくは1~5モルである。これらのうち好ましいものは、炭素数2~18のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、脂環式ジオールであり、さらに好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF、およびこれらと他の少量のジオールの併用であり、特に好ましいものはビスフェノール類のエチレンオキシド付加物、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加物およびこれらと他の少量のジオールの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど)；ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記トリスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキシド付加物；上記ノボラック樹脂の炭素数2~18のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。アルキレンオキシドの付加モル数は通常1~10モル、好ましくは1~5モルである。これらのうち好ましいものは、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物である。

【0010】ポリエステルを構成するポリカルボン酸成分(2)としては、ジカルボン酸(2-1)、3価以上のポリカルボン酸(2-2)およびその酸無水物または低級アルコールエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、エチレングリコールエステルなど)が挙げられる。これらのうち、ジカルボン酸(2-1)、(2-1)の酸無水物およびこれらと少量の他のポリカルボン酸の併用が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ダイマー酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好まし

いものは、炭素数4～50のアルキレンジカルボン酸、炭素数4～50のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸およびこれらの併用であり、さらに好ましいものは、炭素数4～50のアルキレンジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸、およびこれらと炭素数4～50のアルキレンジカルボン酸の併用であり、より好ましいものは、炭素数16～50のアルケニルコハク酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらの併用であり、特に好ましいものはテレフタル酸、マレイン酸およびフマル酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)、不飽和カルボン酸のビニル重合物(スチレン/マレイン酸共重合物、スチレン/アクリル酸共重合物、 α -オレフィン/マレイン酸共重合物、スチレン/フマル酸共重合物など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸であり、特に好ましいものはトリメリット酸である。

【0011】また、(1)、(2)とともにヒドロキシカルボン酸(3)を共重合することもできる。ヒドロキシカルボン酸(3)としては、ヒドロキシステアリン酸、硬化ヒマシ油脂脂肪酸などが挙げられる。ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/2、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.4/1～1/1.4である。3価以上のポリオールおよび3価以上のポリカルボン酸の比率は、必要とされるポリエステル軟化点、分子量によって適宜選択すればよい。

【0012】チタン酸エステル縮合触媒の使用量は、ポリエステルを構成するポリオール成分、ポリカルボン酸成分の合計に対して、通常0.01～3重量%、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1重量%である。

【0013】ポリエステルのガラス転移点は、通常30～80℃であり、好ましくは45～75℃、さらに好ましくは、50～70℃である。Tgが30℃以上であるほうが耐熱保存性の観点から好ましく、80℃以下であるほうが低温定着性の観点から好ましい。ポリエステルの水酸基価は、通常70mgKOH/g以下、好ましくは5～50mgKOH/g、さらに好ましくは8～45mgKOH/gである。水酸基価が小さいほうが環境安定性および帯電量が向上する点で好ましい。ポリエステルの酸価は、通常0～50mgKOH/g、好ましくは1～40mgKOH/g、さらに好ましくは5～35mgKOH/gである。酸価が小さいほうが環境安定性が向上するが、適度の酸価を有しているほうが帯電の立ち上がり率が向上するとともに、耐ホットオフセット性が向上する点で好ましい。また、ポリエステルは架橋にともなうテトラヒドロフラン(THF)不溶分

を含有しているほうが耐ホットオフセット性が向上する点で好ましいが、THF不溶分を含有すると画像の光沢が低下する。従って、画像の光沢を必要としない用途(たとえば白黒用)にはTHF不溶分を含有するものが好ましく、画像の光沢を必要とするフルカラー用途にはTHF不溶分を含有しないのは好ましい。THF不溶分を含有させる場合のTHF不溶分は、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15～70重量%、特に好ましくは20～60重量%である。THF不溶分を含有させる場合のポリエステル軟化点は、通常120℃以上であり、好ましくは125～200℃、より好ましくは130～180℃である。120℃以上にすることで耐ホットオフセット性が向上する。THF不溶分を含有させない場合のポリエステルの軟化点は、通常80～130℃であり、好ましくは80～120℃、さらに好ましくは、90～110℃である。THF不溶分を含有させない場合のポリエステルの重量平均分子量は、通常2,000～200,000、好ましくは、3,000～50,000、さらに好ましくは4,000～30,000である。また、ポリエステルとして、分子量または軟化点の異なる2種のポリエステルを混合することもできる。2種を混合することでより低温定着性と耐ホットオフセット性の両立が向上する点で好ましい。

【0014】本発明のポリエステルの具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

- (1)ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物/テレフタル酸重縮合物
- (2)ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物
- (3)ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物/ビスフェノールAエチレンオキシサイド4モル付加物/テレフタル酸重縮合物
- (4)ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物/ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物/テレフタル酸/フマル酸/無水トリメリット酸重縮合物
- (5)ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物/ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物/フェノールノボラックのエチレンオキシサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸重縮合物
- (6)ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物/フェノールノボラックのプロピレンオキシサイド付加物/テレフタル酸/無水ドデセニルコハク酸/無水トリメリット酸重縮合物

【0015】本発明のトナーバインダーの製造方法としては以下の方法などが挙げられる。縮合触媒であるジオール(A)のチタン酸エステルの存在下に、ポリオール成分(1)とポリカルボン酸成分(2)を混合し、窒素などの不活性気流下に150～280℃に加熱し、脱水

縮合すること得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。縮合触媒の使用量は前述の通り、通常0.01～3重量%、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1重量%である。また、必要により他の公知の縮合触媒、たとえばテトラブトキシチタネート、酢酸ジルコニウム、酢酸亜鉛、3酸化アンチモンなどを、本発明の縮合触媒〔ジオール(A)のチタン酸エステル〕の重量に基づいて2～400重量%の範囲で併用することもできる。

【0016】本発明のトナーバインダーにおいて、トナー中のバインダーの含有量は通常30～98重量%、好ましくは35～96重量%である。本発明のトナーバインダーは、着色剤および必要により離型剤、荷電制御剤などの種々の添加剤等を混合し、乾式トナーとして用いられる。着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダブラックSM、ファーストイエローG、ベンジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、アリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。トナー中の着色剤の含有量は、染料または顔料を使用する場合は、通常2～15重量%であり、磁性粉を使用する場合は、通常20～70重量%である。離型剤としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックス（カルナバワックス、モンタンワックス、ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。トナー中の離型剤の含有量は通常0～10重量%であり、好ましくは1～7重量%である。荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。トナー中の荷電制御剤の含有量は通常0～5重量%である。さらに、流動化剤を使用することもできる。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。乾式トナーの製造法としては、公知の混練粉砕法などが挙げられる。上記トナー成分を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後、ジェットミルなどを用いて微粉砕し、さらに風力分級し、粒径が通常2～20μmの粒子として得られる。

【0017】本発明のトナーバインダーを用いた乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法などにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。

【0018】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0019】

【実施例】実施例および比較例で得られたトナーバインダーの性質の測定法を次に示す。

1. 酸価および水酸基価

JIS K0070に規定の方法。なお、試料に架橋にともなう溶剤不溶分がある場合は、以下の方法で熔融混練後のものを試料として用いた。

混練装置：東洋精機（株）製 ラボプラストミル MODEL 30R150

混練条件：130℃、70rpmにて30分

2. ガラス転移点（T_g）

ASTM D3418-82に規定の方法（DSC法）。

装置：セイコー電子工業（株）製 DSC20, SSC/580

3. 分子量

THF可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定。GPCによる分子量測定の条件は以下の通りである。

装置：東ソー（株）製 HLC-8120

カラム：TSK GEL GMH6 2本（東ソー（株）製）

測定温度：25℃

試料溶液：0.25重量%のテトラヒドロフラン（THF）溶液

溶液注入量：200μl

検出装置：屈折率検出器

なお、分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

4. テトラヒドロフラン（THF）不溶分

試料0.5gに50mlのTHFを加え、3時間攪拌還流させる。冷却後、ガラスフィルターにて不溶分をろ別し、80℃で3時間減圧乾燥する。ガラスフィルター上の樹脂分の重量と試料の重量比から、不溶分を算出する。

5. 軟化点の測定

フローテスターを用いて、下記条件で等速昇温し、その

流出量が1/2になる温度をもって軟化点とした。

装置 : (株)島津製作所製 フローテスター
CFT-500

荷重 : 20kg

ダイ : 1mmΦ-1mm

昇温速度 : 6℃/min.

【0020】実施例1

〔縮合触媒の合成〕冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物704部(2.23モル)およびエチレングリコール267部(4.30モル)を入れ、100℃にて溶解した。その後200mmHgに減圧し、脱水した。次いで、50℃まで冷却後、窒素気流下テトライソプロピルチタネート184部(0.647モル; ジオールとのモル比=1:10)を加え、50℃で、徐々に減圧し、生成するイソプロピルアルコールを留去しながらエステル交換反応を進めた。20mmHgに到達し、イソプロピルアルコールの留去がなくなった時点で取り出し、チタン酸エステル(1)を得た。

〔トナーバインダーの合成〕冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物729部、テレフタル酸318部および縮合触媒としてチタン酸エステル(1)2部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら12時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が1になった時点で180℃に冷却し、無水トリメリット酸27部を加え、常圧密閉下1時間反応させた。その後取り出して本発明のトナーバインダー(1)を得た。トナーバインダー(1)は淡黄褐色の樹脂であり、酸価16、水酸基価29、Tgは64℃、重量平均分子量は10500であった。

【0021】比較例1

〔トナーバインダーの合成〕縮合触媒をテトラブトキシチタネートに変える以外は実施例1と同様に反応させた。触媒失活のために反応が途中で停止してしまい、生成水が留出しなくなる問題が生じたため、反応途中でテトラブトキシチタネートを5回追加したが、酸価1まで反応させることができず、トナーバインダーは得られなかった。また、反応物は紫褐色に強く着色していた。

【0022】比較例2

〔トナーバインダーの合成〕縮合触媒をチタン酸エチレングリコールエステルに変える以外は実施例1と同様に反応させた。反応速度が遅かったため、反応時間は24時間とした。得られた樹脂を比較トナーバインダー(C2)とする。比較トナーバインダー(C1)は強い紫褐色に着色した樹脂であり、酸価18、水酸基価36、Tg62.5℃、重量平均分子量は9000であった。

【0023】実施例2

〔縮合触媒の合成〕冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物970部(2.70モル)およびエチレングリコール20部(0.32モル)を入れ、80℃にて溶解した。その後、120℃まで昇温し、200mmHgに減圧し、脱水した。次いで、50℃まで冷却後、窒素気流下テトライソプロピルチタネート198部(0.701モル; ジオールとのモル比1:4.3)を加え、50℃で、徐々に減圧し、生成するイソプロピルアルコールを留去しながらエステル交換反応を進めた。20mmHgに到達し、イソプロピルアルコールの留去がなくなった時点で取り出し、チタン酸エステル(2)を得た。

〔トナーバインダーの合成〕冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物467部、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物331部、テレフタル酸69部および縮合触媒としてチタン酸エステル(2)3部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで、フマル酸189部を加え、200℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら8時間反応させた。その後、180で5~20mmHgの減圧下にさらに反応させ、酸価が1になった時点で無水トリメリット酸26部を加え、常圧密閉下1時間反応させた。その後取り出して本発明のトナーバインダー(2)を得た。トナーバインダー(2)は淡黄褐色の樹脂であり、酸価16、水酸基価32、Tgは59℃、重量平均分子量は14100であった。

【0024】評価例1、2および比較評価例2

本発明のトナーバインダー(1)、(2)または比較トナーバインダー(C2)を100部、カルナバワックス5部およびイエロー顔料(クラリアント(株)製tone r yellow HG VP2155)4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機(株)製 FM10B)を用いて予備混合した後、二軸混練機(株)池貝製 PCM-30)で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット(日本ニューマチック工業(株)製)を用いて微粉砕した後、気流分級機(日本ニューマチック工業(株)製 MDS-I)で分級し粒径d50が8μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、トナー(1)、(2)および比較トナー(C2)を得た。評価結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

トナーNo	GLOSS	HOT	色調
トナー (1)	135℃	200℃	○
トナー (2)	120℃	190℃	○
比較トナー (C2)	135℃	200℃	×

【0026】[評価方法]

①光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機 (CLC-1; キヤノン製) の定着装置を用いて定着評価した。定着画像の60° 光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

②ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

③色調

上記GLOSSと同様にしてOHPフィルム上に現像、定着し、オーバヘッドプロジェクターにて定着画像を透写し、その色調を目視判定した。

判定基準 ○: 鮮やかな黄色

△: わずかにくすんだ黄色

×: くすんでいてる

【0027】実施例3

〔トナーバインダーの合成〕冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物309部、ビスフェノールAプロピレンオキシド3モル付加物437部、フェノールノボラック (平均重合度約5) のエチレンオキシド5モル付加物21部テレフタル酸121部、フマル酸7

4部および縮合触媒としてチタン酸エステル (2) 3部を入れ、210℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた後、チタン酸エステル (2) 2部を追加し、5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以下になるまで反応させた。次いで、無水トリメリット酸87部を加え、常圧下に1時間反応させた後、20~40mmHgの減圧下に反応させ軟化点が140℃になった時点で取り出して、本発明のトナーバインダー (3) を得た。トナーバインダー (3) のTHF不溶分は20%、酸価24、水酸基価22、Tgは61℃、THF可溶分のピークトップ分子量は6000であった。

【0028】評価例3

本発明のトナーバインダー (3) 100部に対して、カーボンブラックMA-100 (三菱化学(株)製) 8部、カルナバワックス5部、荷電制御剤T-77 (保土谷化学(製)) 1部を加え評価例1と同様にトナー化し、粒径d50が9μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ (アエロジルR972: 日本アエロジル製) 0.3部をサンプルミルにて混合して、トナー (3) を得た。評価結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

トナーNo	MFT	HOT	顔料分散性
トナー (3)	140℃	230℃	○

【0030】[評価方法]

①最低定着温度(MFT)

市販複写機 (AR5030; シャープ製) を用いて現像した未定着画像を、市販複写機 (AR5030; シャープ製) の定着機を用いて評価した。定着画像をバットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

②ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温

度とした。

③顔料分散性

トナーの誘電正接 ($\tan \delta$) を測定し、これを顔料分散性の指標とした。

判定基準 ○: $\tan \delta$: 10以下

△: $\tan \delta$: 10~30

×: $\tan \delta$: 30以上

誘電正接測定条件

装置 : 安藤電気 (株) 製 TR-1100型誘

電体損測定装置

電極 : 安藤電気 (株) 製 SE-43型 粉体

電極

測定周波数：1 kHz

【0031】本発明のトナーバインダーおよびその製造方法は以下の効果を奏する。

1. 安全性に不安のある錫、アンチモンなどの化合物を含有せず、安全性に優れる。

2. 着色が少なく、カラートナーにした場合の色調に優れる。

3. 低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。

4. 顔料分散性に優れ、帯電特性に優れる。